

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 301 536
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88112214.7

(51) Int. Cl.4: **C22C 5/04 , E01B 5/00**

(22) Anmeldetag: 28.07.88

(30) Priorität: **30.07.87 DE 3725290**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.02.89 Patentblatt 89/05(64) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL SE

(71) Anmelder: **Kernforschungsanlage Jülich**
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Postfach 1913
D-5170 Jülich 1(DE)

Anmelder: **GESELLSCHAFT FÜR**
REAKTORSICHERHEIT (GRS) mbH
Schwertnergasse 1
D-5000 Köln 1(DE)

(72) Erfinder: **Klatt, Karl-Heinz**
Wendelinusstrasse 64
D-5170 Jülich(DE)
Erfinder: **Konrad, Ralf**
Berliner Strasse 10
D-6349 Sinn(DE)
Erfinder: **Wenzl, Helmut, Prof. Dr.**
Nordstrasse 9
D-5170 Jülich(DE)
Erfinder: **Chakraborty, Amiya K., Dr.**
Tannenweg 9a
D-5042 Erftstadt(DE)
Erfinder: **Rohde, Jürgen**
Wilhelmshöhe 11
D-5060 Bergisch-Gladbach(DE)
Erfinder: **Kersting, Edmund**
Liegnitzer Strasse 8
D-5063 Overath(DE)

(54) **Palladiumlegierung als Katalysator zur Oxidation von Wasserstoff in Wasserstoff und Sauerstoff enthaltender Atmosphäre.**

EP 0 301 536 A2

(57) Zur katalytischen Oxidation von Wasserstoff wird eine Palladiumlegierung mit geringer Ansprechzeit bis zur katalytischen Reaktion eingesetzt. Die Palladiumlegierung enthält zumindest 80 Gew% Pd, maximal bis zu 19,9 Gew% eines weiteren Metalls der 8. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Ni, und maximal 10 Gew% Cu.

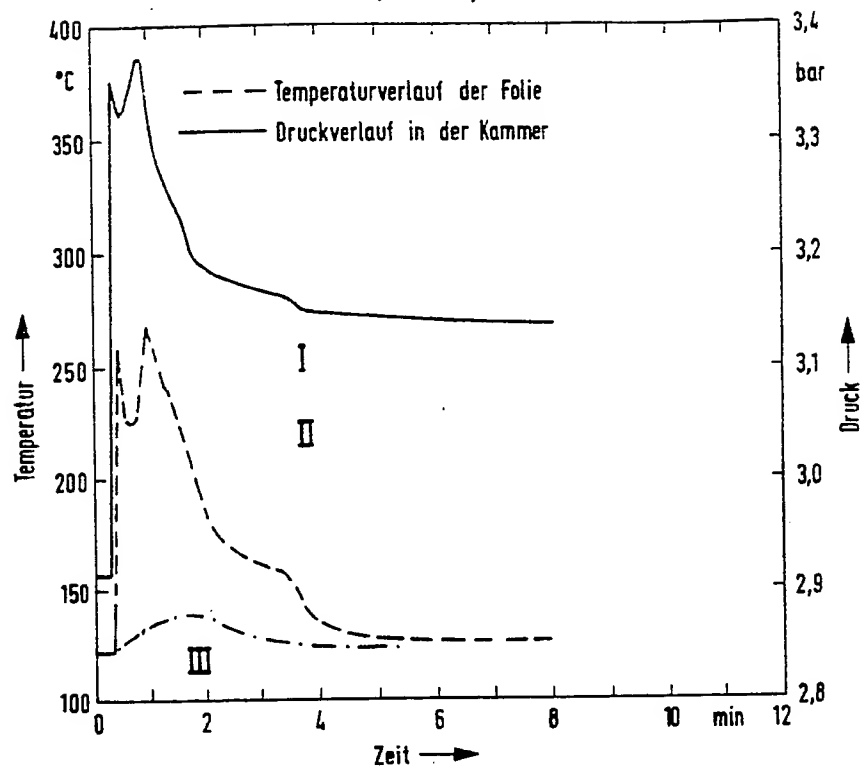


FIG. 1

Palladiumlegierung als Katalysator zur Oxidation von Wasserstoff in Wasserstoff und Sauerstoff enthaltender Atmosphäre

Die Erfindung bezieht sich auf eine Palladiumlegierung, die als Katalysator zur Oxidation von Wasserstoff in einer Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre dient, und auf eine Sicherheitseinrichtung zur Aufnahme der Palladiumlegierung.

Wasserstoff aus einem Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden und deshalb explosiven Gasgemisch zu beseitigen, ist insbesondere bei Kernreaktorunfällen von Bedeutung. Solche Gasgemische können vor allem bei Kernschmelzunfällen von Leichtwasserreaktoren auftreten.

Zur Beseitigung von Wasserstoff aus der Atmosphäre eines Sicherheitsbehälters eines Kernreaktors ist es bekannt, das Gasgemisch abzusaugen und außerhalb des Sicherheitsbehälters mit Kupferoxid CuO_2 bei einer Temperatur von 200°C umzusetzen, vgl. W. Baukal et al, "Möglichkeiten zur Wasserstoffbeseitigung", BMI-1984-033, 1984. Dieses Verfahren wird als "Einwegmethode" bezeichnet, weil das bei der Reaktion gebildete Kupfer ersetzt werden muß. Zusätzlich setzt man voraus, daß zum Absaugen des Wasserstoffs Energie zum Antrieb von Pumpen zur Verfügung steht.

Bekannt ist es auch aus L. Thompson, "Program plan for ERRI hydrogen combustion and control studies", ERRI, Palo Alto Nov. 81, und M. Berman et al, "Hydrogen behaviour and light-water-reactors", Nuclear Safety, Vol. 25, No. 1, 1984, eine gezielte Zündung des Gasgemisches im Sicherheitsbehälter einzuleiten. Hierzu ist es bekannt, Platin als Katalysator einzusetzen, um die Zündung innerhalb eines Zeitraums von 20 sec bis 400 sec in Abhängigkeit insbesondere von der Wasserstoffkonzentration im Gasgemisch, von der Gasgeschwindigkeit und der Gastemperatur einzuleiten, vgl. L. R. Thorne et al, "Platinum catalytic igniters for lean hydrogen-air mixtures", NRC FIN No. A-1336 (DOE 40-550-75), 1986. Die aus solchen Maßnahmen resultierenden Folgeaktionen und die auftretende Beanspruchung des Sicherheitsbehälters sind jedoch noch nicht eindeutig geklärt. Insbesondere wird die sich durch Turbulenzen im Gasgemisch ggf. höher als erwartet einstellende Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flammenfront und die damit gegebene Gefahr einer Detonation als kritisch angesehen.

In einer nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 36 04 416.4-43 (PT 1.781 G) wird eine im Sicherheitsbehälter einsetzbare Vorrichtung zur Beseitigung von Wasserstoff beschrieben, bei der zur Aufnahme des Wasserstoffs Metalle eingesetzt werden, die eine hohe Aufnah-

meefähigkeit für Wasserstoff auch bei geringem Wasserstoffpartialdruck im Gasgemisch aufweisen. Zur Verhinderung von Oxidation sind die Metalle mit einer wasserstoffdurchlässigen Schutzschicht überzogen. Als Schutzschicht wird auch Palladium verwendet. Palladiumbe schichtetes Vanadium hat sich als Katalysator für eine effektive Umsetzung des Wasserstoffs zu Wasser erwiesen.

Aufgabe der Erfindung ist es, Katalysatoren mit möglichst geringer Ansprechzeit bis zur katalytischen Reaktion zu finden. Es kommt darüber hinaus darauf an, Katalysatoren zu entwickeln, die gegen Katalysatorgifte, wie Chlor, Schwefel und Kohlenmonoxid im Gasgemisch unempfindlich reagieren. Der katalytische Umsatz soll auch bei Temperaturen um etwa 100°C möglichst hoch sein, um Knallgasreaktionen im Sicherheitsbehälter mit Sicherheit zu vermeiden.

Diese Aufgabe der Erfindung wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art durch die in Patentanspruch 1 angegebene Palladiumlegierung gelöst. Die Palladiumlegierung enthält zumindest 80 Gew% Pd, maximal bis zu 19,9 Gew% eines weiteren Metalls der 8. Gruppe des Periodischen Systems, insbesondere Ni, und maximal 10 Gew% Cu. Mit Palladiumlegierungen dieser Art läßt sich Wasserstoff in Anwesenheit von Sauerstoff im Gasgemisch bei Temperaturen um 100°C an der Oberfläche der Legierungen oxidieren. Die Ansprechzeit bis zum Reaktionsbeginn beträgt je nach Vergiftung der Gasatmosphäre mit Katalysatorgiften, wie Chlor, Schwefel oder Kohlenmonoxid nur wenige Minuten. Es hat sich herausgestellt, das PdNiCu-Legierungen das katalytische Verhalten von reinen Pd bei Gasatmosphären, wie sie bei Reaktorunfällen realistischer Weise zu erwarten sind, bei weitem übertreffen. Es sollten Mindestwerte für den Gehalt von Ni und Cu eingehalten werden, für Ni 1 Gew%, für Cu 0,1 Gew%.

Bevorzugt sind Palladiumlegierungen mit mindestens 89 Gew% Pd, maximal 10 Gew% Ni und maximal 1 Gew% Cu geeignet, Patentanspruch 2. Insbesondere hat sich eine Legierung mit 95 Gew% Pd, 4 Gew% Ni und 1 Gew% Cu bewährt, Patentanspruch 3. Legierungen dieser Art katalysieren die Oxidation von Wasserstoff in Gasgemischen, die Chlor-, Schwefelverbindungen und Kohlenmonoxid enthalten, mit geringster Verzögerung. Die Reaktionen verlaufen zuverlässig.

Um die bei der katalytischen Oxidation des Wasserstoffes entstehende Wärme aufnehmen und ableiten zu können, ist es nach Patentanspruch 4 vorgesehen, die Palladiumlegierung auf ein die Reaktionswärme aufnehmendes Trägerblech ein-

oder beidseitig aufzubringen. Als Material für das Trägerblech eignet sich bevorzugt Aluminium oder eine Aluminiumlegierung oder Kupfer oder eine Kupferlegierung, Patentanspruch 5.

Für den Einsatz der Palladiumlegierung in einer Sicherheitseinrichtung zur katalytischen Oxidation von Wasserstoff ist nach Patentanspruch 6 eine gasdicht geschlossene Katalysatorkammer vorgesehen, die ein Blech oder ein Netz aus der Palladiumlegierung oder ein mit der Palladiumlegierung beschichtetes metallisches Trägerblech enthält. Das Blech oder Netz oder Trägerblech ist in der Katalysatorkammer derart angeordnet, daß es nach Öffnen der Kammer im Gefahrenfalle - also dann, wenn in die die Katalysatorkammer umgebende, Sauerstoff enthaltende Gasatmosphäre Wasserstoff eindringt - mit der Gasatmosphäre in Kontakt kommt. Um bei Kontakt mit der Gasatmosphäre eine Zündung des Gasgemisches zu vermeiden, wird die insgesamt im Gefahrenfalle zur Verfügung stehende Katalysatoroberfläche so festgelegt, daß das Blech, Netz oder Trägerblech bei seiner Erwärmung während der Reaktion durch Aufnahme der Reaktionswärme nicht so hoch erhitzt wird, daß an der Katalysatoroberfläche die Zündtemperatur des Gasgemisches erreicht wird. Es wird eine Grenztemperatur für die Katalysatoroberfläche festgelegt, die unterhalb der Zündtemperatur liegt, und die dafür notwendige Mindestfläche für Blech, Netz oder Trägerblech bestimmt unter Berücksichtigung einerseits der zu erwartenden Wasserstoffmenge, die maximal in die Gasatmosphäre eindringen kann und die die maximal sich entwickelnde Reaktionswärme vorgibt, sowie andererseits unter Berücksichtigung der möglichen Wärmeabgabe von Blech, Netz oder Trägerblech an die Umgebung, wobei insbesondere der Wärmeübergang zwischen Katalysatoroberfläche und Gasatmosphäre entscheidend ist.

Das Blech oder Netz oder Trägerblech sind bevorzugt in der Katalysatorkammer derart untergebracht, daß sie sich nach Öffnen der Katalysatorkammer unter Ausbildung einer Kontaktfläche in die Umgebung ausstrecken, Patentanspruch 7. Dies geschieht zweckmäßig unter Wirkung der Schwerkraft, Patentanspruch 8, so daß im Gefahrenfalle für die Ausbildung der Kontaktfläche keine zusätzlichen Einrichtungen benötigt werden. Hierzu sind das Blech, Netz oder Trägerblech nach Patentanspruch 9 in der Katalysatorkammer jalousieartig gefaltet und so angeordnet, daß sie sich nach Öffnen des Sicherheitsbehälters unter Schwerkraftwirkung entfalten und rasch in die Umgebung ausstrecken.

Unabhängig von der Schwerkraft ist das Blech oder Netz oder Trägerblech auch ohne zusätzliche Einrichtungen selbsttätig dann in die Umgebung ausstreckbar, wenn sie innerhalb der Katalysator-

kammer rolloartig gewickelt und vorgespannt angeordnet sind, so daß sie sich nach Öffnen der Katalysatorkammer unter Wirkung der Federkraft in die Umgebung ausrollen, Patentanspruch 10.

Die Erfindung und weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen im einzelnen:

Fig. 1 Druckverlauf in einer Reaktionskammer bei katalytischer Oxidation von Wasserstoff an einer Palladiumlegierung, Pd 95 Gew%, Ni 4 Gew%, Cu 1 Gew%, sowie der dabei auftretende Temperaturverlauf in einem beidseitig mit der Palladiumlegierung beschichteten Trägerblech aus Aluminium und der Temperaturverlauf in der Umgebung des Trägerblechs;

Fig. 2 Druck- und Temperaturverlauf wie in Fig. 1 bei katalytischer Oxidation an einer Palladiumlegierung mit Pd 90 Gew%, Ni 9,5 Gew%, Cu 0,5 Gew%;

Fig. 3 Übersichtstabelle

Fig. 4 Katalysatorkammer mit gefaltetem Blech oder Trägerblech;

Fig. 5 Katalysatorkammer mit rolloartig gespanntem Blech oder Trägerblech;

Fig. 6 Mindestkatalysatoroberfläche in Abhängigkeit von der maximalen Temperatur im Blech oder Trägerblech.

Ausführungsbeispiel 1

Es wird die katalytische Wirkung einer Palladiumlegierung, die 95 Gew% Pd, 4 Gew% Ni, 1 Gew% Cu enthielt und auf einem Trägerblech aus Aluminium beidseitig aufgetragen war, in einer Reaktionskammer untersucht, in die ein realistisches Verhältnissen bei Reaktorunfällen anpaßbares Gasgemisch einleitbar war. In der Reaktionskammer wurden ein oder mehrere Trägerbleche mit freibleibender beschichteter Oberfläche jeweils so angeordnet, daß die beiden beschichteten Seiten für das in der Reaktionskammer enthaltene Gasgemisch zugänglich waren. Insgesamt befanden sich im Ausführungsbeispiel 1 in der Reaktionskammer, die ein Volumen von 6,5 lt aufwies, Trägerbleche mit einer Gesamtoberfläche von 240 cm² für die Katalyse.

In Fig. 1 ist der Druckverlauf in der Reaktionskammer (mit I bezeichneter Linienzug) nach Einleiten von Wasserstoff in eine Gasatmosphäre dargestellt, die in Partialdrücken 1,3 bar Luft, 1,6 bar Dampf, 0,007 bar CO enthielt. In diese Gasatmosphäre wurden 0,4 bar H₂ eingeleitet.

Darüberhinaus ist in Fig. 1 der Temperaturverlauf im beschichteten Trägerblech (mit II bezeichneter gestrichelter Linienzug) sowie der Temperaturverlauf in der Umgebung des beschichteten Träger-

blechs in der Reaktionskammer, also die Raumtemperatur der Reaktionskammer wiedergegeben (mit III bezeichneter strichpunktierter Linienzug).

Nach Einleiten des Wasserstoffs in die Gasatmosphäre herrschte in der Reaktionskammer zunächst ein Druck von über 3,3 bar. Infolge einsetzender katalytischer Oxidation des Wasserstoffs fiel der Druck dann innerhalb der ersten etwa 3,5 Minuten auf einen Druck von ca. 3,15 bar. Der Druck blieb dann konstant, woraus ersichtlich ist, daß die Oxidationsreaktion bereits nach dieser Zeit im wesentlichen abgeschlossen war und der Wasserstoff gebunden als Wasserdampf vorlag.

Im gleichen Zeitraum nimmt die Temperatur im Trägerblech, ausgehend von 120 °C innerhalb 1 Minute bis zu einer maximalen Temperatur von 260 °C zu. Die Temperatur klingt nach Erreichen dieser maximalen Temperatur rasch wieder ab. Nach 4 Minuten erreicht das Trägerblech wieder die Ausgangstemperatur von 120 °C.

Daß die bei der Katalyse entstehende Wärme fast vollständig vom Trägerblech aufgenommen und abgeleitet werden konnte, zeigt die geringfügige Temperaturtönung in der Umgebung der beschichteten Trägerbleche in der Reaktionskammer: die Temperatur in der Reaktionskammer stieg von 120 °C nach Einleiten des Wasserstoffs während der katalytischen Reaktion bis maximal auf 140 °C. Diese maximale Temperatur in der Reaktionskammer wurde 2 Minuten nach Reaktionsbeginn erreicht. Anschließend klingt die Wärmetönung in der Reaktionskammer wieder auf ihren Anfangswert ab.

Ausführungsbeispiel 2

In Fig. 2 ist der Reaktionsverlauf einer katalytischen Oxidation von Wasserstoff für eine Palladiumlegierung wiedergegeben, die 90 Gew% Pd, 9,5 Gew% Ni, 0,5 Gew% Cu enthält. Die Palladiumlegierung ist beidseitig auf einem Trägerblech aus Aluminium aufgesputtert. Das Trägerblech ist 0,1 mm dick. Insgesamt stehen für die Katalyse 80 cm² Katalysatoroberfläche zur Verfügung.

In Fig. 2 ist der Druckverlauf in der Reaktionskammer sowie der Temperaturverlauf im Trägerblech in gleicher Weise wie in Fig. 1 dargestellt: mit I ist der Linienzug für den Druckverlauf in der Reaktionskammer, mit II der Temperaturverlauf im Trägerblech bezeichnet. In Fig. 2 wurde der Temperaturverlauf in der Umgebung des Trägerblechs nicht wiedergegeben, die Wärmetönung in der Reaktionskammer ist jedoch auch hier nur gering. Die bei der Katalyse entstehende Wärme wird vom Trägerblech aufgenommen und abgeführt.

Beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 2 enthält die Reaktionskammer eine Gasatmosphäre mit folgenden Gasanteilen (angegeben in Partialdrücken):

Luft 1,3 bar, Wasserdampf 1,6 bar, CO 0,005 bar. In die Gasatmosphäre wurde Wasserstoff mit 0,4 bar eingeleitet.

Wie im Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 setzt auch bei der hier eingesetzten Palladiumlegierung die katalytische Reaktion unmittelbar nach Einleiten des Wasserstoffs in die Gasatmosphäre ein. Mit steigendem Druck in der Reaktionskammer bei Zugabe des Wasserstoffs nimmt auch die Temperatur im Trägerblech zu. Die katalytische Oxidation des Wasserstoffs führt zu einem Druckabfall, der Druck in der Reaktionskammer fällt von etwa 3,4 auf 3,1 bar ab. Die Temperatur im Trägerblech nimmt ausgehend von 120 °C rasch zu und steigt innerhalb der 1. Minute bis auf maximal etwa 240 °C an. Sie fällt anschließend wieder und erreicht schon nach 3 Minuten wieder ihren Ausgangswert von 120 °C. Der Wasserstoff ist vollständig in Wasserdampf überführt.

Aufgrund dieser Untersuchungen wurde für geeignete Legierungen nur noch der Beginn der Oxidationsreaktion festgestellt, also die Zeit, bei der durch Aufnahme von Reaktionswärme ein Temperaturanstieg im Trägerblech einsetzte.

Ausführungsbeispiel 3

Es wurde eine Palladiumlegierung mit 90 Gew% Pd, 9,5 Gew% Ni, 0,5 Gew% Cu als Blech (ausgewalzte Folie) eingesetzt. Ein gesondertes Trägerblech wurde nicht benutzt. Die Abmessungen des Blechs betrugen 200 x 20 x 0,1 mm³. In der Reaktionskammer von 6,5 lt Volumen standen insgesamt 80 cm² Katalysatoroberfläche zur Verfügung.

In der Reaktionskammer war ein Gasgemisch mit 1,3 bar Luft, 0,005 bar CO, 1,6 bar Wasserdampf enthalten. Die Gasatmosphäre war darüber hinaus mit Verunreinigungensspuren von Chlor, wasserlöslichen Aerosolen (Silber- und Bornitrate) und Öl verschmutzt worden, um einen für die katalytische Reaktion möglichst ungünstigen Zustand der Gasatmosphäre zu schaffen, wie er bei Reaktorunfällen im Reaktorsicherheitsbehälter auftreten könnte. Die Anfangstemperatur im Blech betrug 120 °C.

In die Reaktionskammer wurden 0,4 bar H₂ eingeführt. Die katalytische Wirkung der Pd-Legierung setzte ohne merkliche Verzögerung ein, der Temperaturanstieg im Blech begann spontan. Die Temperatur im Pd-Blech stieg maximal auf 500 °C an.

Ausführungsbeispiel 4

Die im Ausführungsbeispiel 3 angegebene Pd-Legierung mit 90 Gew% Pd, 9,5 Gew% Ni und 0,5 Gew% Cu wurde auf ein Trägerblech aus Aluminium aufgebracht.

In der Reaktorkammer wurden Trägerbleche mit einer katalytisch wirksamen Gesamtoberfläche von 120 cm² eingesetzt. Es herrschte eine Gasatmosphäre, die 1,6 bar Luft, 0,005 bar Kohlenmonoxid enthielt. In diese Gasatmosphäre wurden 0,4 bar H₂ eingeleitet. Die Anfangstemperatur im Trägerblech betrug 120 °C.

Der Druckabfall und der Temperaturanstieg setzten nach 1 Minute ein. Die Temperatur im Trägerblech stieg maximal auf 325 °C.

Ausführungsbeispiel 5

Eine Pd-Legierung mit 94 Gew% Pd, 5 Gew% Ni und 1 Gew% Cu wurde beidseitig auf einem Trägerblech aus Aluminium aufgedampft. Die Dicke der Pd-Legierung betrug auf beiden Seiten des Trägerbleches 3000 Å. Ein Trägerblech wies folgende Abmessungen auf: 200 x 30 x 0,1 mm³. Insgesamt standen bei diesem Ausführungsbeispiel in der Reaktionskammer 240 cm² Katalysatoroberfläche zur Verfügung. Es ist selbstverständlich, daß die katalytische Reaktion um so rascher einsetzt, je größer die innerhalb der Reaktionskammer eingesetzte Katalysatoroberfläche ist. Wesentlich für die Bestimmung der Katalysatoroberfläche ist jedoch deren maximal zulässige Erwärmung bis zur vorgegebenen Grenztemperatur unterhalb der Zündtemperatur des Gasgemisches. Da hierfür die Wärmeabgabe aus dem Blech oder Trägerblech an die Umgebung entscheidend ist, kommt es auch auf den gegebenen spezifischen Wärmeübergang (Wärmeübergangskoeffizient in J/m²Ks) an. Um eine hohe Sicherheit zu erreichen, ist es somit anzustreben, der Gasatmosphäre im Reaktorsicherheitsbehälter beim Störfall möglichst viel Katalysatoroberfläche und dies möglichst rasch anzubieten.

Im Ausführungsbeispiel wies die in der Reaktionskammer vorhandene Gasatmosphäre folgende Zusammensetzung in Partialdrücken auf: Luft 1,3 bar, Dampf 1,6 bar, CO 0,007 bar. Die Anfangstemperatur im Trägerblech betrug 120 °C. In die Reaktionskammer wurden 0,4 bar H₂ eingeleitet.

Die katalytische Reaktion setzte ohne merkliche Verzögerung ein, die maximale Temperatur im Trägerblech betrug 280 °C.

Ausführungsbeispiel 6

Es wurde eine Pd-Legierung, die 94 Gew% Pd, 5 Gew% Ni, 1 Gew% Cu enthielt, beidseitig auf ein Trägerblech aus Aluminium mit einer Abmessung von 145 x 28 x 0,1 mm³ aufgebracht. In der Reaktionskammer waren Trägerbleche mit einer Katalysatoroberfläche von insgesamt 180 cm² eingesetzt. Die in der Reaktionskammer vorhandene Gasatmosphäre wies folgende Gasanteile in Partialdrücken auf: Luft 1,3 bar, Wasserdampf 1,6 bar, CO 0,006 bar. Die Anfangstemperatur im Trägerblech betrug 120 °C. Es wurden 0,4 bar H₂ eingeleitet.

Die Reaktion begann spontan, die maximale Temperatur im Trägerblech betrug 305 °C.

Ausführungsbeispiel 7

Es wurde die Pd-Legierung mit 95 Gew% Pd, 4 Gew% Ni, 1 Gew% Cu beidseitig auf ein Trägerblech aus Kupfer aufgedampft. In der Reaktionskammer standen 240 cm² Katalysatoroberfläche zur Verfügung. In die in der Kammer vorhandene Luftatmosphäre von 1,9 bar wurden 0,08 bar Wasserstoff (4 Vol%) eingeführt. Die Anfangstemperatur im Trägerblech betrug ca. 100 °C.

Trotz geringer Wasserstoffkonzentration setzte auch hier die Reaktion unmittelbar nach Einleiten des Wasserstoffs ein, die maximale Temperatur im Trägerblech betrug 130 °C.

Die wesentlichen Daten der vorgenannten Ausführungsbeispiele 1 bis 7 sind in Fig. 3 tabellarisch zusammengefaßt.

In Fig. 4 ist eine gasdicht verschlossene Katalysatorkammer 1 mit jalousieartig gefaltetem Trägerblech 2, das mit einer Pd-Legierung beschichtet ist, schematisch wiedergegeben. Die Katalysatorkammer ist an ihrer Deckwand 3 an einer Halterung 4 hängend angebracht. An der Deckwand 3 sind in zwei durch eine Zwischenwand 5 getrennten Kammerräumen 1a, 1b jeweils die obersten Blechteile 2a der Trägerbleche an einer Kante 6 befestigt. Die Halterung 4 läßt sich beispielsweise an der Decke des Reaktorsicherheitsbehälters so verankern, daß unterhalb der Katalysatorkammer 1 ein freier Raum zum Ausstrecken des Trägerbleches 2 nach Öffnen der Katalysatorkammer verbleibt.

Die Katalysatorkammer 1 besteht aus Aluminiumwänden 7, die an der Deckwand 3 und miteinander weichverlötet sind. Das Weichlot ist so gewählt, daß die Katalysatorkammer sich bei Auftreten einer vorgegebenen Temperatur im Gefahrenfall unter Aufweichen der Verbindungsnähte an den Aluminiumwänden 7 und Auseinanderfallen der Wände öffnet und das Trägerblech 2 freigibt. Das Trägerblech erstreckt sich dann unter seinem Eigengewicht in den Raum unterhalb der Katalysa-

torkammer 1. Die Katalysatoroberfläche wird mit der Gasatmosphäre in Kontakt gebracht.

Im Ausführungsbeispiel ist das Trägerblech 2 lediglich gefaltet in der Katalysatorkammer eingesetzt. Soll eine möglichst plane, sich rasch entfaltende Fläche erzeugt werden, ist es zweckmäßig, die einzelnen Trägerbleche an ihren Kanten durch Scharniere miteinander zu verbinden, so daß die aneinandergefügten Trägerbleche gegeneinander leicht beweglich sind. Mit Scharnieren verbundene Trägerbleche sind in Fig. 4 nicht dargestellt.

In Fig. 5 ist eine tonnenförmige Katalysatorkammer 8 dargestellt, in der ein mit einer Pd-Legierung beschichtetes Trägerblech 9 rolloartig auf einer spiralfederartig vorgespannten Welle 10 aufgerollt ist. Nach Öffnen einer Bodenklappe 11, die in gleicher Weise wie beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 4 in der tonnenförmigen Katalysatorkammer 8 weichverlötet ist, entrollt sich das Trägerblech 9 unter Wirkung der Federkraft in die Umgebung und gibt die Katalysatoroberfläche zum Kontakt mit der im Reaktorsicherheitsbehälter entstandenen Gasatmosphäre frei. Die katalytische Oxidation des Wasserstoffs setzt dann innerhalb weniger Minuten ein.

Beide Katalysatorkammern 1 und 8 sind im geschlossenen Zustand mit Inertgas, beispielsweise Argon gefüllt. Das Inertgas steht unter Überdruck, um das Eindringen von Fremdgas aus dem Außenraum zu verhindern. Um die katalytische Qualität der Pd-Legierung über längere Zeit mit Sicherheit aufrechtzuerhalten, weist die Inertgasatmosphäre 1 bis 2 Vol% Wasserstoff auf.

In den in Fig. 4 und 5 dargestellten Katalysatorkammern sind statt mit Pd-Legierungen beschichtete Trägerbleche auch Bleche oder Netze aus Pd-Legierungen, gegebenenfalls zu Folien ausgewalzt einsetzbar. Werden Folien benutzt, ist für deren Erstreckung in die Umgebung beispielsweise durch Anbringen einer die Folie beschwerenden Leiste an der äußeren Kante der Folie, die sich beim Öffnen der Katalysatorkammer zuerst absenkt, Sorge zu tragen. In Fig. 5 ist eine solche Leiste 12 dargestellt.

In Fig. 6 ist für einen Reaktorsicherheitsbehälter mit einem Gesamtvolumen von 80 000 m³ die notwendige Katalysatoroberfläche angegeben unter folgenden Annahmen:

1.) in den Reaktorsicherheitsbehälter strömen im Falle eines Reaktorunfalls innerhalb einer Zeit von 1000 s (16,6 min) 800 kg Wasserstoff ein;

2.) die Katalysatoroberfläche darf bei 3 bar Druck im Reaktorsicherheitsbehälter die Zündtemperatur des Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemisches von 600 °C nicht erreichen.

Unter Berücksichtigung der bei vollständigem Umsatz des Wasserstoffs auftretenden Reaktionswärme und unter Berücksichtigung von an be-

schichteten Trägerblechen experimentell ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten wurde die Wärmeentwicklung im Trägerblech während der katalytischen Oxidation berechnet. Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Reaktionswärme der exothermen Reaktion vollständig vom Trägerblech aufgenommen wurde. Diese Wärme ist dann wieder in die Atmosphäre des Reaktorsicherheitsbehälters zu überführen. Insoweit wurde - in gleicher Weise wie schon bei Annahme der in den Reaktorsicherheitsbehälter einströmenden Wasserstoffmenge - von ungünstigsten Voraussetzungen beim Reaktorunfall ausgegangen.

Zu Fig. 6 ist über der Mindestfläche für die Katalysatoroberfläche in m² die Temperaturerhöhung in K aufgetragen, die maximal im Trägerblech bei dem oben angenommenen Wasserstoffeinbruch auftritt. Die Temperaturentwicklung im Trägerblech wird bestimmt durch das thermische Gleichgewicht zwischen Wärmeentwicklung infolge Oxidationsreaktion und Wärmeabgabe vom Trägerblech an die Umgebung. Die maximale Temperatur in der Katalysatoroberfläche nimmt mit wachsender Oberfläche ab. Bei einer Flächengröße von 5000 m² bleibt die maximale Temperaturerhöhung unter 300 K, d. h. bei einer Anfangstemperatur von 120 °C steigt die Temperatur im Trägerblech bis auf etwa 400 °C. Diese Temperatur liegt weit unterhalb der Zündtemperatur und gibt auch unter realistischen Bedingungen einen ausreichenden Sicherheitsabstand zur Zündtemperatur.

Ansprüche

1. Palladiumlegierung als Katalysator zur Oxidation von Wasserstoff in Wasserstoff und Sauerstoff enthaltender Atmosphäre mit zumindest 80 Gew% Pd, maximal bis zu 19,9 Gew% eines weiteren Metalls der 8. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Ni, und maximal 10 Gew% Cu.

2. Palladiumlegierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch mindestens 89 Gew% Pd, maximal 10 Gew% Ni und maximal 1 Gew% Cu.

3. Palladiumlegierung nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch 95 Gew% Pd, 4 Gew% Ni und 1 Gew% Cu.

4. Palladiumlegierung nach Anspruch 1, 2 oder 3,

dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung auf ein die Reaktionswärme aufnehmendes Trägerblech ein- oder beidseitig aufgebracht ist.

5. Palladiumlegierung nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Trägerblech aus Aluminium oder einer
Aluminiumlegierung oder Kupfer oder einer Kupfer-
legierung besteht.

6. Sicherheitseinrichtung zur katalytischen Oxi-
dation von Wasserstoff in einer Wasserstoff und
Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre mit einer Pal-
ladiumlegierung nach einem der vorhergehenden
Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** daß in einer
gasdicht geschlossenen Katalysatorkammer (1,
7) ein Blech oder ein Netz, das aus der Palladium-
legierung besteht, oder ein metallisches Träger-
blech (2, 8), auf dessen Oberfläche die Palladium-
legierung aufgebracht ist, eingesetzt ist, und daß
die Katalysatorkammer (1, 7) sich bei Anwesenheit
von Wasserstoff in der die Kammer umgebenden
Sauerstoff enthaltenden Gasatmosphäre öffnet und
damit die Palladiumlegierung mit der Atmosphäre
in Kontakt bringt.

7. Sicherheitseinrichtung nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß Blech oder Netz oder Trägerblech (2, 8) in der
Katalysatorkammer (1, 7) derart untergebracht sind,
daß sie sich nach Öffnen der Katalysatorkammer
(1, 7) unter Ausbildung einer Kontaktfläche für die
Gasatmosphäre in die Umgebung ausstrecken.

8. Sicherheitseinrichtung nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß sich Blech oder Netz oder Trägerblech (2, 8)
nach Öffnen der Katalysatorkammer (1, 7) unter
Wirkung der Schwerkraft in die Umgebung aus-
strecken.

9. Sicherheitseinrichtung nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß Blech oder Netz oder Trägerblech (2) in der
Katalysatorkammer (1) jalousieartig gefaltet sind
und sich nach Öffnen der Katalysatorkammer in die
Umgebung entfalten.

10. Sicherheitseinrichtung nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß Blech oder Netz oder Trägerblech (8) inner-
halb der Katalysatorkammer (2) rolloartig gewickelt
und mittels Spiral- oder Torsionsfedern vorge-
spannt sind, und daß sie sich nach Öffnen der
Katalysatorkammer (7) unter Wirkung der Feder-
kraft in die Umgebung ausrollen.

11. Sicherheitseinrichtung nach einem der vor-
hergehenden Ansprüche 6 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Katalysatorkammer (1, 7) mit Inertgas ge-
füllt ist, das unter Überdruck steht und 1 bis 2
Vol% Wasserstoff enthält.

12. Verwendung einer Palladiumlegierung nach
einem der vorhergehenden Ansprüche in einer Si-
cherheitseinrichtung zur katalytischen Oxidation
von Wasserstoff in einer Wasserstoff und Sauer-
stoff enthaltenden Atmosphäre,

gekennzeichnet durch

ein in einer gasdicht geschlossenen Katalysator-
kammer (1, 7) eingesetztes Blech oder Netz, das
aus der Palladiumlegierung besteht, oder ein
metallisches Trägerblech (2, 8), auf dessen Ober-
fläche die Palladiumlegierung aufgebracht ist,
wobei die Katalysatorkammer (1, 7) derart ausgebil-
det ist, daß sie sich bei Anwesenheit von Wasser-
stoff in der die Kammer umgebenden Sauerstoff
enthaltenden Gasatmosphäre öffnet und damit die
Palladiumlegierung mit der Atmosphäre in Kontakt
bringt.

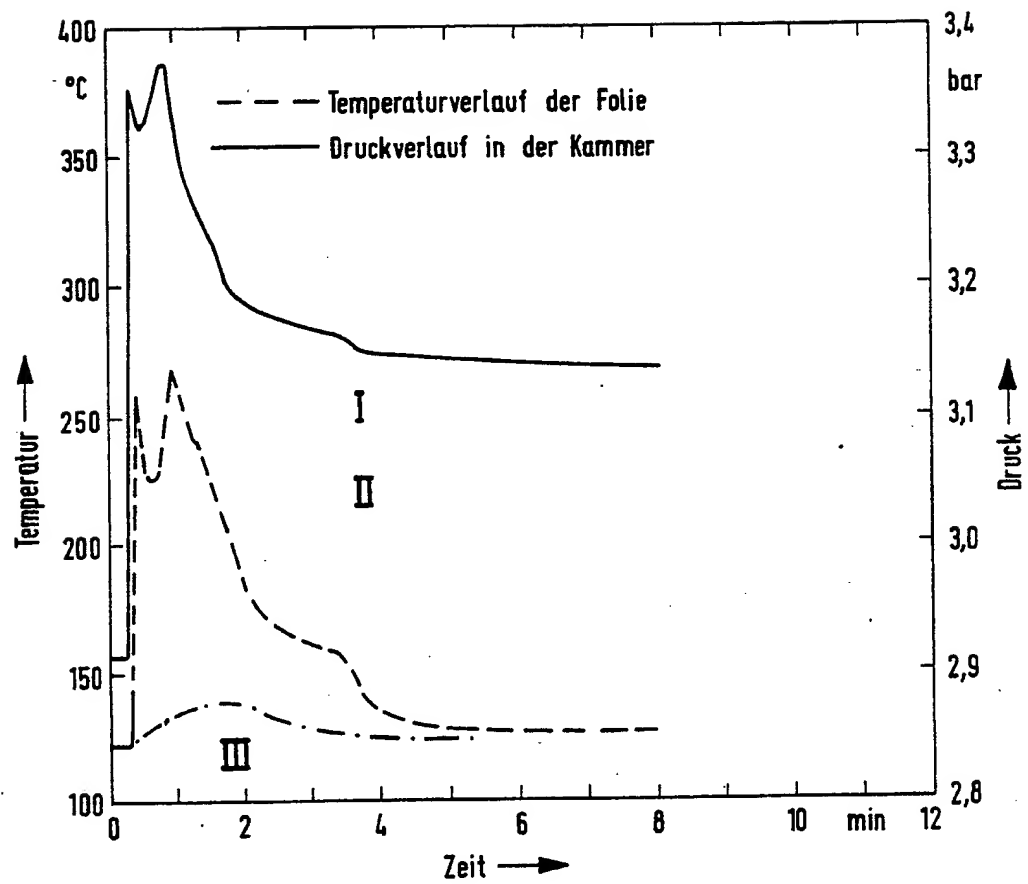


FIG. 1

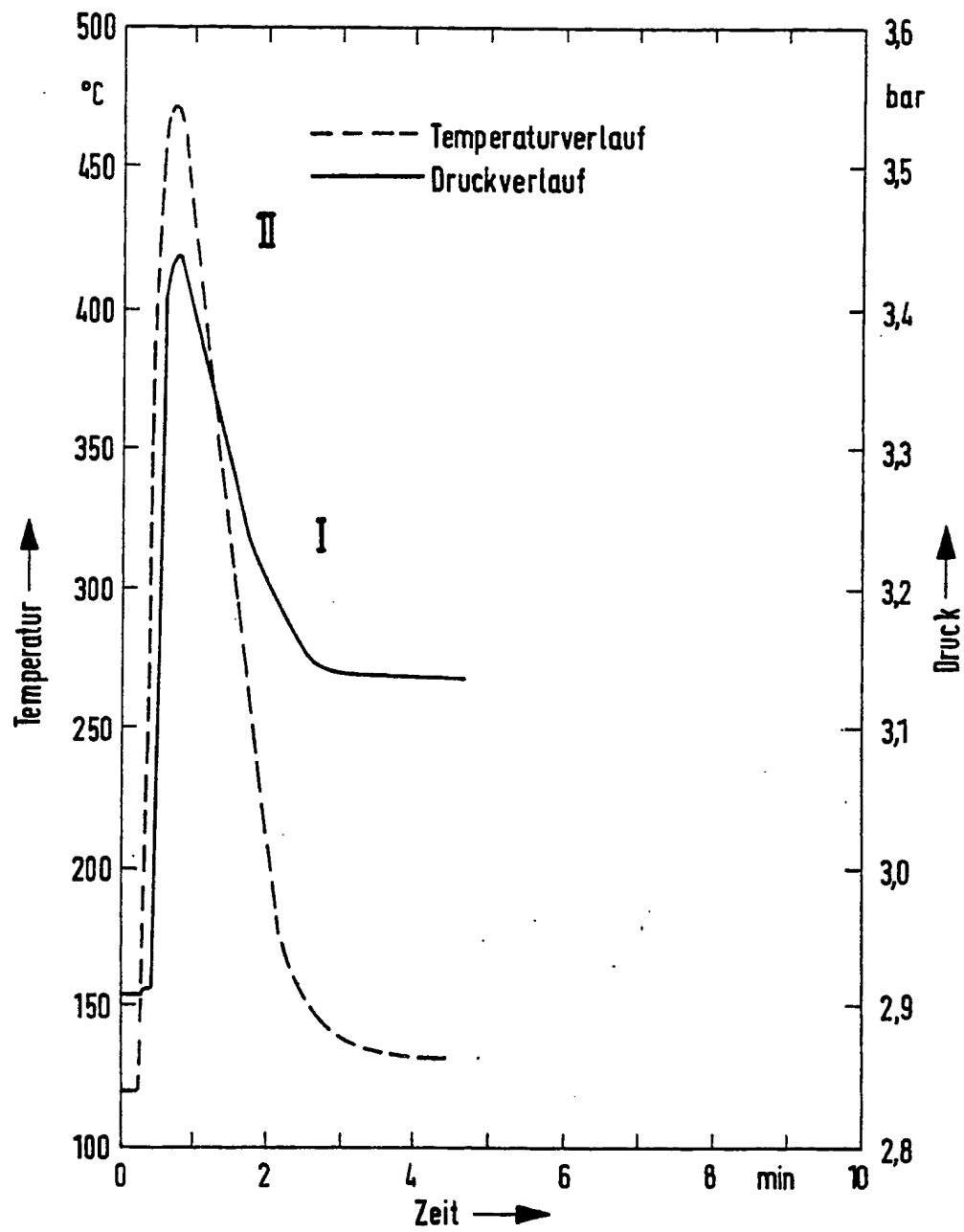


FIG. 2

FIG. 3

Ausführungs- beispiel	Pd-Legierung Pd; Ni; Cu in Gew%	Fläche cm ²	Gasatmosphäre in bar Luft; H ₂ O-Dampf; CO	H ₂ bar	Reaktions- beginn min	Temperatur Anfang Maximal °C
1	95; 4 ; 1	240	1,3; 1,6; 0,007	0,4	sofort	120 260
2	90; 9,5; 0,5	80	1,3; 1,6; 0,005	0,4	sofort	120 470
3	90; 9,5; 0,5	80	1,3; 1,6; 0,005	0,4	sofort	120 500
4	90; 9,5; 0,5	120	1,6; - ; 0,005	0,4	1	120 325
5	94; 5 ; 1	240	1,3; 1,6; 0,007	0,4	sofort	120 280
6	94; 5 ; 1	180	1,3; 1,6; 0,006	0,4	sofort	120 305
7	95; 4 ; 1	240	1,9; - ; -	0,08	sofort	100 130
8	85; 10 ; 5	120	1,3; 1,6; 0,006	0,4	16	120 290
9	85; 12 ; 3	120	1,3; 1,6; 0,006	0,4	15	120 305

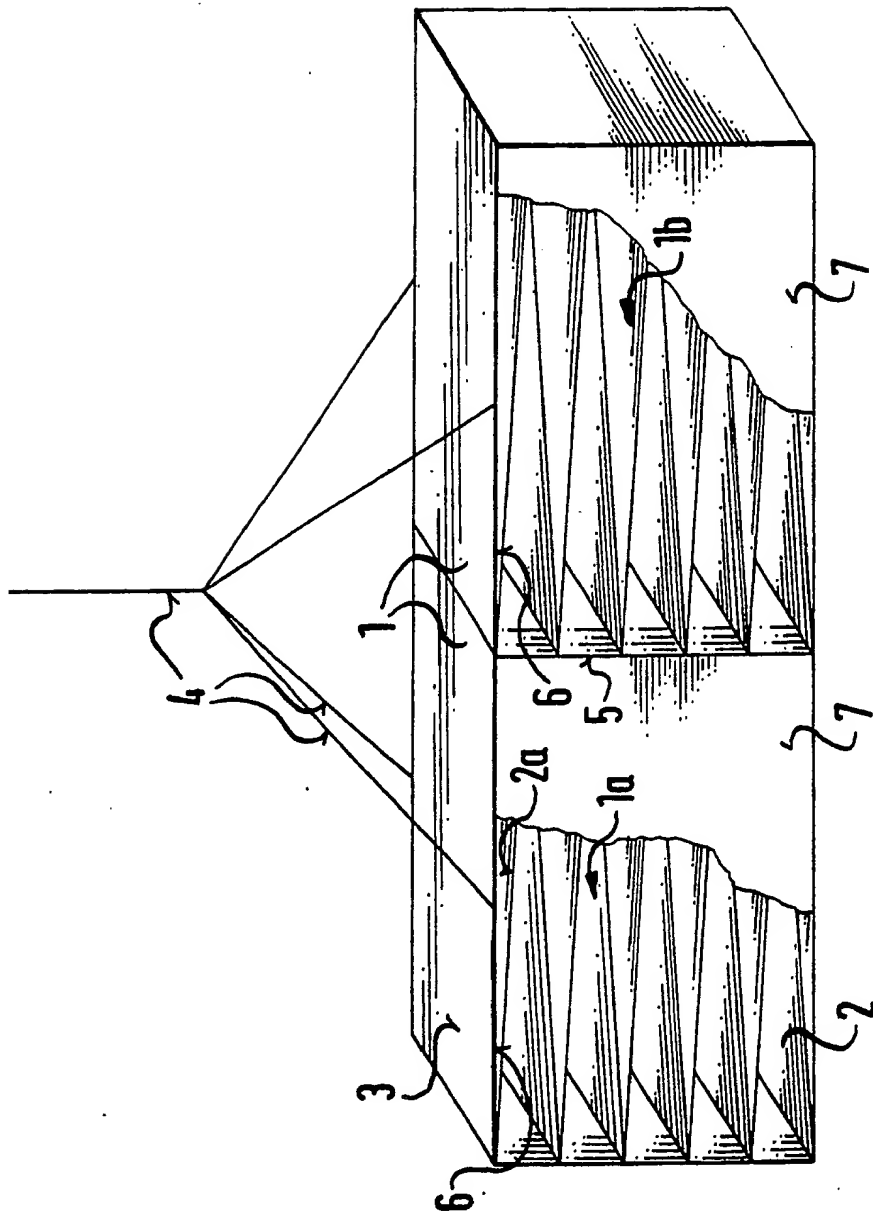


FIG. 4

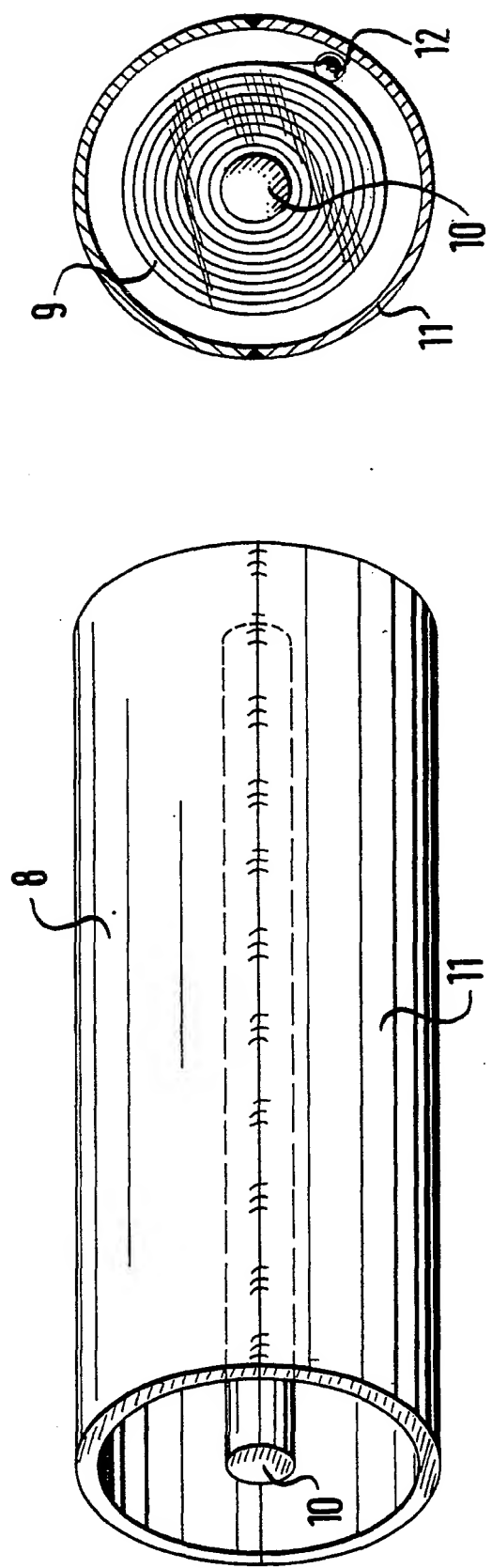


FIG. 5

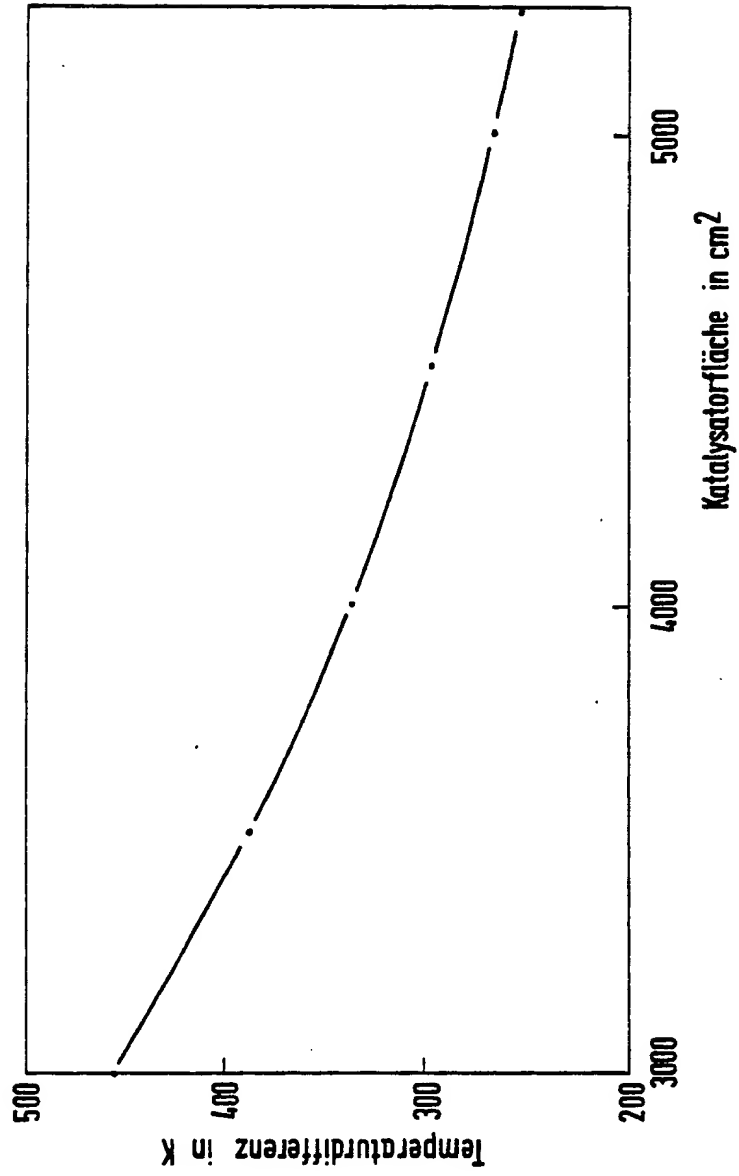


FIG. 6



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 301 536 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **88112214.7**

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 5/04, E01B 5/00,
C01B 5/00, G21C 19/317**

(22) Anmeldetag: **28.07.88**

(30) Priorität: **30.07.87 DE 3725290**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.02.89 Patentblatt 89/05

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL SE

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **28.07.93 Patentblatt 93/30**

(71) Anmelder: **Forschungszentrum Jülich GmbH**
Postfach 1913
W-5170 Jülich(DE)
Anmelder: **Gesellschaft für Reaktorsicherheit**
(GRS) mbH
Schwertnergasse 1
W-5000 Köln 1(DE)

(72) Erfinder: **Klatt, Karl-Heinz**
Wendelinusstrasse 64
W-5170 Jülich(DE)
Erfinder: **Konrad, Ralf**
Berliner Strasse 10
W-6349 Sinn(DE)
Erfinder: **Wenzl, Helmut, Prof. Dr.**
Nordstrasse 9
W-5170 Jülich(DE)
Erfinder: **Chakraborty, Amiya K., Dr.**
Tannenweg 9a
W-5042 Erftstadt(DE)
Erfinder: **Rohde, Jürgen**
Wilhelmshöhe 11
W-5060 Bergisch-Gladbach(DE)
Erfinder: **Kersting, Edmund**
Liegnitzer Strasse 8
W-5063 Overath(DE)

(54) **Palladiumlegierung als Katalysator zur Oxidation von Wasserstoff in Wasserstoff und Sauerstoff enthaltender Atmosphäre.**

(57) Zur katalytischen Oxidation von Wasserstoff wird eine Palladiumlegierung mit geringer Ansprechzeit bis zur katalytischen Reaktion eingesetzt. Die Palladiumlegierung enthält zumindest 80 Gew% Pd, maximal bis zu 19,9 Gew% eines weiteren Metalls der 8. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Ni, und maximal 10 Gew% Cu.

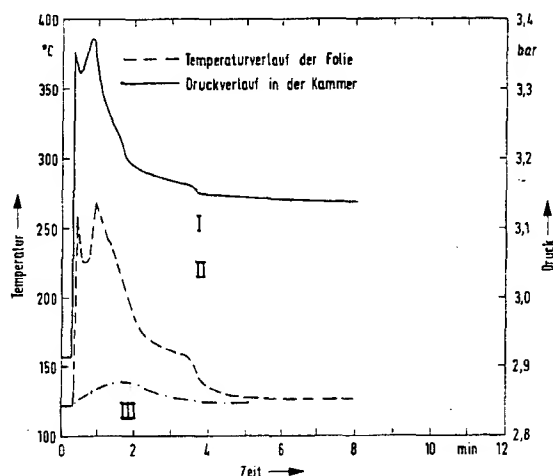


FIG. 1

EP 0 301 536 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 2214

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 71, no. 4, 28. Juli 1969, Columbus, Ohio, US; abstract no. 16240e, T.V.LIPETS 'Catalytic activity of binary and ternary alloys of the palladium-nickel-copper system' Seite 268 ; * Zusammenfassung * & KINET. KATAL. Bd. 10, Nr. 1, 1969, Seiten 206 - 208 LIPETS ---	1	C22C5/04 E01B5/00 C01B5/00 G21C19/317
A	FR-A-2 369 351 (SOLVAY & CIE.) *Patentansprüche 1, 3, 17* ---	1	
A	DE-B-1 533 234 (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) *Patentansprüche 1, 2* ---	1	
A	US-A-3 740 313 (MOORE ET AL.) * das ganze Dokument * ---	6-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A	DE-A-2 633 113 (GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG) * das ganze Dokument * ---	6-11	C22C C01B G21C
A	FR-A-2 139 081 (NORTH AMERICAN ROCKWELL CORPORATION) *Patentansprüche 1-13* ---	6-11	
A	GB-A-1 123 585 (ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION) * das ganze Dokument * ---	6-11	
A	US-A-2 847 284 (BUSEY) * das ganze Dokument * -----	6-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 20 APRIL 1993	Prüfer LIPPENS
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 (03.82) (P0400)



Europäisches
Patentamt

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Alle Anspruchsgebühren wurden innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden,
- nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung; sie enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche 1-5 : Palladiumlegierung für Katalysatoren und Trägerblech.
2. Ansprüche 6-12 : Sicherheitseinrichtung zur katalytischen Oxydation ausgerüstet mit der auf dem Trägerblech aufgetragenen Palladiumlegierung.

- ☒ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind,
- nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen.

nämlich Patentansprüche:

